



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 08 186 A1 2004.09.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 08 186.0

(22) Anmeldetag: 25.02.2003

(43) Offenlegungstag: 09.09.2004

(51) Int Cl.⁷: C03C 3/17

A61K 7/00, A61K 7/16, A61K 7/32,
A61K 7/50, A61K 47/02, A01N 59/26,
C09D 5/14, A23L 3/358, D21H 25/02

(71) Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

(72) Erfinder:
Fechner, Jörg, Dr., 55118 Mainz, DE; Zimmer, José, Dr., 55218 Ingelheim, DE; Seneschal, Karine, Dr., 55131 Mainz, DE

(74) Vertreter:
Dr. Weitzel & Partner, 89522 Heidenheim

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

P₂O₅ > 66-80 Gew.-%

SO₃ 0-40 Gew.-%

B₂O₃ 0-1 Gew.-%

Al₂O₃ > 6,2-10 Gew.-%

SiO₂ 0-10 Gew.-%

Li₂O 0-25 Gew.-%

Na₂O > 8,7-20 Gew.-%

K₂O 0-25 Gew.-%

CaO 0-25 Gew.-%

MgO 0-15 Gew.-%

SrO 0-15 Gew.-%

BaO 0-15 Gew.-%

ZnO 0-25 Gew.-%

Ag₂O 0-5 Gew.-%

CuO 0-10 Gew.-%

GeO₂ 0-10 Gew.-%

TeO₂ 0-15 Gew.-%

Cr₂O₃ 0-10 Gew.-%

J 0-10 Gew.-%

F 0-3 Gew.-%.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft antimikrobielle Gläser, hieraus gewonnene Glaskeramiken und Keramiken sowie Glaspulver und Glaskeramikpulver auf Basis von Phosphatgläsern, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen. Der Begriff Glaspulver soll in vorliegender Anmeldung auch Glasfasern, Glasgranulate, Glaskugeln umfassen

[0002] In der US 5 290 554 werden wasserlösliche Gläser für die Anwendung in kosmetischen Produkten mit sehr geringen SiO_2 und sehr hohen B_2O_3 beziehungsweise hohen P_2O_5 -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen < 0,5 Gew.-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und haben den Nachteil, sich in Wasser vollständig aufzulösen. Die antibakterielle Wirkung in diesen Gläsern wird durch die freiwerdenden Ag- und/oder Cu-Ionen bewirkt.

[0003] In der US 6 143 318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung Kombinationen aus Cu, Ag und Zn verwenden. Der Nachteil dieser Gläser war die niedrige hydrolytische Beständigkeit, die sich darin ausdrückt, dass die Gläser vollständig wasserlöslich waren. Dieses Glas enthält kein Al_2O_3 , das zur Einstellung der hydrolytischen Beständigkeit notwendig ist. Weiterhin ist die Konzentration von Na_2O mit 34 Mol-% sehr hoch. Dies bedingt, dass die Reaktivität des Glases sehr hoch ist und es sich relativ schnell komplett auflöst.

[0004] Phosphat- beziehungsweise Borophosphatgläser sind auch aus nachfolgenden Schriften JP-A-2001-247333 und JP-A 2001-247336

JP-A 2001-247335

JP-A 8175843

bekannt geworden.

[0005] Nachteilig an diesen Systemen ist ihre zu hohe Reaktivität in Verbindung mit einer zu niedrigen chemischen Beständigkeit.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung anzugeben, die eine antimikrobielle Wirkung aufweist, eine hohe chemische Beständigkeit sowie eine hohe Reaktivität.

[0007] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 4, eine Glaskeramik gemäß Anspruch 11 bzw. ein Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16.

[0008] Die Glaszusammensetzung bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken bzw. hieraus gewonnene Glaspulver bzw. Glaskeramikpulver sind für eine Verwendung in der Kosmetik/Medizin toxikologisch unbedenklich und frei von Schwermetallen bis auf Zn.

[0009] Sie können zur Konservierung der Produkte selbst sowie zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d.h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z.B. Zink oder Silber verwendet werden.

[0010] Für die Verwendung der Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glaspulvern bzw. Glaskeramikpulvern, um eine antimikrobielle/biozide Wirkung in Produkten beispielsweise in Farben und Lacken zur Verfügung zu stellen, ist die toxikologische Unbedenklichkeit keine Bedingung, kann die Zusammensetzung Cr_2O_3 oder CuO enthalten.

[0011] Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen bzw. Glaskeramiken bzw. Glas- oder Glaskeramikpulver können auf diesem Gebiet zur Konservierung der Produkte selbst und/oder zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung nach außen, d.h. einer Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen wie z.B. Zink oder Silber verwendet werden.

[0012] Das Glas bzw. die Glaskeramik bzw. das Glas- oder Glaskeramikpulver kann bei ausreichender hoher hydrolytischer Beständigkeit auch als Coating, d.h. Schutzschicht, auf ein Polymer aufgebracht werden.

[0013] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es eine Glaszusammensetzung bereitzustellen, die entzündungshemmende und wundheilende Eigenschaften besitzt. Dies ist insbesondere für eine Verwendung im Bereich der Kosmetik, Medizin von Vorteil.

[0014] In einer ersten Ausgestaltung der Erfindung wird die Aufgabe durch eine Glaszusammensetzung, die nachfolgende Komponenten umfasst, in Gew-% auf Oxidbasis gelöst:

P ₂ O ₅	> 66 – 80 Gew.-%
SO ₃	0 – 20 Gew.-%
B ₂ O ₃	0 – 1 Gew.-%
Al ₂ O ₃	> 6,2 – 10 Gew.-%
SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
Na ₂ O	> 8,7 – 20 Gew.-%
K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
CaO	0 – 25 Gew.-%
MgO	0 – 15 Gew.-%
SrO	0 – 15 Gew.-%
BaO	0 – 15 Gew.-%
ZnO	0 – 25 Gew.-%
Ag ₂ O	0 – 10 Gew.-%
CuO	0 – 10 Gew.-%
GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%
F	0 – 3 Gew.-%

[0015] In einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung umfasst die Glaszusammensetzung die nachfolgenden Komponenten in Gew.-% auf Oxidbasis:

P ₂ O ₅	> 66 – 80 Gew.-%
SO ₃	0 – 40 Gew.-%
B ₂ O ₃	0 – 1 Gew.-%
Al ₂ O ₃	> 6,2 – 10 Gew.-%
SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
Na ₂ O	> 5 – 20 Gew.-%
K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
CaO	5 – 25 Gew.-%
MgO	0 – 15 Gew.-%
SrO	0 – 15 Gew.-%
BaO	0 – 15 Gew.-%
ZnO	0 – 25 Gew.-%
Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
CuO	0 – 10 Gew.-%
GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%

[0016] Bei den erfindungsgemäßen Gläsern beziehungsweise Glaskeramiken oder Glaspulvern, die ausgehend von der oben genannten Glaszusammensetzung erhalten werden, wird überraschenderweise in dem angegebenen Zusammensetzungsbereich eine ausreichende chemische Beständigkeit, eine hohe Reaktivität und ein hautneutraler bis pH-neutraler Wert festgestellt. Das Glas, insbesondere jedoch das Glaspulver, weist eine biozide, zumindest jedoch biostatische Wirkung auf. Aufgrund des in wässriger Lösung hautneutralen bis pH-neutralen Wertes ist das Glas beziehungsweise hieraus gewonnene Glaspulver beziehungsweise die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen hautverträglich. Des weiteren ist das Glas toxikologisch unbedenklich. Die Belastung der Schwermetalle ist bevorzugt geringer als 20 ppm für Pb, geringer als 5 ppm für Cd, geringer als 5 ppm für As, geringer als 10 ppm für Sb, geringer als 1 ppm für Ng, geringer als 10 ppm für Ni. Bei Kontakt mit Wasser findet bei dem erfindungsgemäßen Glas ein Ionenaustausch, beispielsweise von Na-Ionen oder aber von Ca-Ionen zwischen der Glassoberfläche und dem flüssigen Medium statt. Durch Variation der glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden P₂O₅-Komponente kann die Reaktions- bzw. Lösegeschwindigkeit eingestellt werden. Durch den Ionenaustausch und die Auflösung des Glases wird die Freisetzungsraten biozider Ionen eingestellt. Um die chemische Beständigkeit des Glases den Anforderungen entsprechend, d.h. eine nicht zu niedrige hydrolytische Be-

ständigkeit zu erhalten, enthält dieses Glas bevorzugt Al_2O_3 in Konzentrationen > 6 Gew.%.

[0017] Durch den gezielten Einbau von Na_2O wie auch CaO wird die Netzwerkbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem Na_2O -Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn, Ag leichter abgegeben werden können. Als besonders bevorzugt haben sich Na_2O Gehalte von > 10 Gew.%, falls die Glasmatrix alleine Na_2O enthält und $\text{Na}_2\text{O} > 5$ Gew-% sowie $\text{CaO} > 5$ Gew-% bei Einbau von Na_2O und CaO herausgestellt.

[0018] Durch den Ionenaustausch der Na-Ionen beziehungsweise Ca-Ionen in wässriger Lösung sowie der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids kann der pH-Wert auf einen hautneutralen Wert eingestellt werden. Der Anteil der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids kann zum einen durch die Gemengezusammensetzung definiert werden, zum anderen durch Schmelzparameter wie z.B. Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe, etc. beeinflusst werden.

[0019] Durch die gezielte Einstellung des Na_2O -Gehaltes sowie des CaO -Gehaltes in Verhältnis zum P_2O_5 -Gehalt bzw. der nicht zum Aufbau des Glasnetzwerkes beitragenden OH-Gruppen des Phosphoroxids ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung bzw. durch Variation der Schmelzparameter definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 7,0 wird erreicht.

[0020] Besonders bevorzugt sind Gläser, die einen Anteil von $\text{CaO} > 5$ Gew-% aufweisen, da das Ca eine besondere Funktion einnimmt. Bei Vorhandensein von Ca kann das Glas bioaktiv werden. Die Bioaktivität ist dadurch gekennzeichnet, dass sich u.a. eine Mineralschicht auf der Partikeloberfläche ausbildet, die sogenannte Hydroxylapatit-Schicht. Diese Schicht ist dem Hartgewebe des menschlichen Organismus sehr ähnlich und ist deswegen sowohl mit dem Hartgewebe als auch mit Weichgewebe sehr verträglich.

[0021] Liegt eine Glaszusammensetzung vor, bei der eine antimikrobielle Wirkung des Glases durch Ionen wie Zink oder auch geringe Gehalte an Silber verursacht wird, so wird diese antimikrobielle Wirkung zusätzlich durch freigesetzte Alkalionen, wie bspw. Na, K oder Erdalkalionen unterstützt.

[0022] In einer ganz besonders bevorzugte Ausführungsform enthält die Glaszusammensetzung Ca und Zn im Verhältnissen von 1:1 bis 1:2 in Gew.%. Beispielsweise wird dies durch eine Ausführungsform erreicht, die 8 Gew-% CaO und 8,5 Gew-% ZnO enthält

[0023] Diese bevorzugte Ausführungsform mit Ca und Zn im Verhältnis von 1:1 bis 1:2 zeichnet sich dadurch aus, dass sie zum einen die gewünschte antimikrobielle Wirkung besitzt, andererseits auch besonders „biokompatibel“, d.h. besonders verträglich im Kontakt mit Körpergewebe ist.

[0024] Die Ausführungsformen der Erfindung, die sich durch eine toxikologische Unbedenklichkeit auszeichnen ist besonders für eine Verwendung in Cremes bzw. Lotionen oder ähnlichen Darreichungsformen geeignet um sie auf die Haut aufzubringen.

[0025] Auf dem Gebiet der Medizin sind die Verringerung bzw. Vermeidung von Hautirritationen wie Hautrötung, Reizung sowie die Versorgung von Wunden im kosmetischen und medizinischen Bereich mögliche Anwendungen.

[0026] Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Konservierung von Lebensmitteln.

[0027] Für Anwendungen in Bereichen, in denen das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver in Kontakt mit dem Menschen kommen, beispielsweise bei Anwendungen im Bereich der Medizin, der Kosmetik etc. ist das Glas bevorzugt frei von anderen Schwermetallen. Bei derartigen Anwendungen werden bevorzugt auch besonders reine Rohstoffe verwendet.

[0028] Die biozide beziehungsweise biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases beziehungsweise hieraus gewonnen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die Gläser beziehungsweise die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide Wirkung auf. Diese Wirkung wird insbesondere durch das Vorhandensein von Zink verursacht.

[0029] Für Anwendung in Bereichen, in denen kein direkter Kontakt mit dem Menschen vorliegt, können die erfindungsgemäßen Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken zur Erzielung einer besonders starken bioziden Wirkung auch Schwermetallionen in höherer Konzentration aufweisen. Derartige Schwermetallionen sind Ag, Cu, Ge, Te und Cr. Gläser beziehungsweise Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken gemäß der Erfindung können Polymeren, Farben und Lacken zugegeben werden.

[0030] Ein bevorzugtes Anwendungsfeld der Gläser oder der hieraus gewonnenen Glaskeramik, Glaspulver oder Glaskeramikpulver gemäß der Erfindung ist die Verwendung in Polymeren zur Erzielung einer bioziden bzw. biostatischen Wirkung. Zum einen kann eine Konservierung der Polymers selbst im Vordergrund stehen, d.h. das Polymer vor Bakterien und Pilzbefall zu schützen. Weiterhin kann hiermit eine biostatische bzw. biozide Polymeroberfläche geschaffen werden, wobei möglichst keine biozid wirksamen Stoffe, z.B. Ionen, an die Umgebung abgegeben werden sollen. Ein weiteres Ziel kann die Bereitstellung eines Polymeren sein, das insbesondere biozid wirksame Stoffe freisetzt.

[0031] Bei einer Verwendung derartiger Glaszusammensetzung oder Glaskeramiken oder Glaspulver oder

Glaskeramikpulver aus derartigen Glaszusammensetzungen in Polymeren wird erwartet, dass sie aufgrund der Abschirmung von wässrigen Medien nur ungenügend antimikrobiell sind, da sie vom Polymeren gekapselt werden. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, das aber schon durch Zusatz von sehr geringen Mengen Ag und/oder anderen bioziden Ionen wie Zn, Cr, Cu, eine signifikante antimikrobielle Wirkung des Glases, der Glaskeramik, des Glaspulvers oder des Glaskeramikpulvers auftritt.

[0032] Dies ist deswegen überraschend, weil schon der sehr geringe Wassergehalt, der in konventionell hergestellten Polymer ausreicht, um die Silberionen und/oder andere biozide Ionen in der Glasmatrix zu „aktivieren“ und somit eine antimikrobielle Langzeitwirkung zu erzielen.

[0033] In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Glaszusammensetzung auch Ca und Zn umfasst und die Summe aus CaO und ZnO im Bereich 5 – 40 Gew-% in dieser Glaszusammensetzung liegt.

[0034] Wie zuvor ausgeführt, zeigen die Gläser mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beziehungsweise die hieraus gewonnenen Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver eine biostatische beziehungsweise biozide Wirkung in Polymere. Diese kann dazu genutzt werden, Polymere zu konservieren, insbesondere vor Pilzbefall oder Zersetzung durch Bakterien zu schützen. Denkbar ist auch die Ausrüstung eines Polymeren mit einer antimikrobiellen Oberfläche. Eine solche antimikrobielle Oberfläche soll möglichst keine Freisetzung beziehungsweise Abgabe von antimikrobiell wirksamen Substanzen, insbesondere Ionen nach außen, d.h. außerhalb der Polymeroberfläche erfolgen.

[0035] Auch ermöglichen die erfindungsgemäßen Gläser eine langsame Freisetzung von antimikrobiell wirksamen Ionen aus einer Polymermatrix.

[0036] Hierbei spielt der Wassergehalt des Polymers sowie die Diffusion, der in der Polymermatrix mobilen Ionen die entscheidende Rolle. Im Allgemeinen sind hier auch die Gehalte an bioziden Ionen in der Glasmatrix höher bzw. die Konzentration des Glases im Polymer als in der oben genannten Anwendung. Diese Freisetzung kann verbunden sein mit einer teilweisen oder kompletten Auflösung des Glases. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform löst sich auch die Polymermatrix teilweisen oder vollständigen auf. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Polymermatrix wasserlöslich ist.

[0037] In einer weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik sowie das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver bei einer ausreichenden hydrolytischen Beständigkeit nicht im Polymer selbst enthalten ist, sondern auch als Coating oder Schutzschicht auf das Polymer aufgebracht werden kann.

[0038] Um eine Verträglichkeit mit dem Polymer zu gewährleisten und um Reaktivität einzustellen beträgt der Anteil CaO bevorzugt mehr als 1 Gew-%, bevorzugt mehr als 7.7 Gew-%. Ein weiterer Vorteil eines CaO-Gehaltes größer 1 Gew.-% liegt in der Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit des Glases.

[0039] Weitere Anwendungsfelder der hier beschriebenen Gläser stellt die Verwendung in Farben und Lacken dar. Ziel ist Konservierung der Farben und/oder Erzielung einer bioziden/biostatischen Schicht oder einer bioziden Wirkung nach außen, z.B. bei Befall einer Fläche mit Schimmel.

[0040] Aufgrund des hohen Phosphorgehaltes können die erfindungsgemäßen Gläser Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver neben der bioziden Wirkung durch Ionenaustausch bzw. Ionenfreisetzung auch eine bioaktive Wirkung aufweisen. Die erfindungsgemäßen Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver sind daher besonders biokompatibel, d.h. besonders verträglich mit Körpergewebe.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform kann der Schwermetallgehalt durch den vollständigen oder teilweisen Ersatz von Zn bevorzugt durch Ca, aber auch Mg verringert werden. Derartige Substanzen gewährleisten eine gute Umweltverträglichkeit.

[0042] Bei den erfindungsgemäßen Gläsern, Glaspulvern, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulvern werden durch Reaktionen an der Glasoberfläche bzw. partielle Auflösung des Glases Ionen ausgetauscht bzw. freigesetzt. Die antimikrobielle Wirkung beruht somit unter anderem auf einer Freisetzung von Ionen. Die antimikrobielle Wirkung durch Ionenaustausch bzw. -freisetzung beeinträchtigen das Zellwachstum.

[0043] Neben der Abgabe spielt die in die Systeme eingebrachte antimikrobielle Glasoberfläche auch eine Rolle. Die antimikrobielle Wirkung der Glasoberfläche beruht ebenfalls auf dem Vorhanden sein von antimikrobiell wirkenden Ionen.

[0044] Weiterhin ist aber auch bekannt, dass Oberflächenladungen, d. h. das Zetapotential von Pulvern eine antimikrobielle Wirkung insbesondere auf Gram negative Bakterien haben kann. So geht von von positiven Oberflächenladungen auf Gram negative Bakterien eine antimikrobielle Wirkung aus, da positive Oberflächenladungen Bakterien anziehen, aber Gram negative Bakterien nicht auf Oberflächen mit positivem Zetapotential wachsen, d. h. sich mehren können. Diesbezüglich wird auf Bart Gottenbos et al. Materials in Medicine 10 (1999) 853-855 Oberfläche von Polymeren verwiesen.

[0045] Antimikrobielle Effekte in Pulvern mit positiver Oberflächenladung werden in Speier et al. Journal of Colloid and Interface Science 89 68-76 (1982) Kenawy et al. Journal of controlled release 50, 145-52 (1998) beschrieben Durch Variation der glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden P_2O_5 -Komponente kann die Lösegeschwindigkeit des Glases eingestellt werden. Durch den Ionenaustausch und die Auflösung des Glases

wird die Freisetzungsraten biozider Ionen eingestellt.

[0046] Insbesondere kann durch die Freisetzung von Phosphaten in wässriger Lösung der pH-Wert gezielt eingestellt werden, insbesondere auf einen hautneutralen Wert.

[0047] Durch den gezielten Einbau von Na_2O wie auch ZnO oder CaO wird die Netzwerkbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei hohem Na_2O -Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn , Ag leichter abgegeben werden können. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtanteil größer als 5 Gew-%, da bei Vorhandensein von Ca das Glas bioaktiv wird. Besonders bevorzugte Ausführungsformen enthalten Ca und Zn im Verhältnis 1:1 bis 1:2.

[0048] Durch den Ionenaustausch der Na -Ionen beziehungsweise Ca -Ionen in wässriger Lösung kann der pH-Wert auf einen neutralen Wert, beispielsweise $\text{pH} = 7$ eingestellt werden. Wird der P_2O_5 -Gehalt erhöht bzw. durch Schmelzparameter wie z.B. der Schmelzdauer, Reinheit der Rohstoffe, etc. das Netzwerk des Glases variiert, z.B. dadurch, dass der Anteil freier OH-Gruppen des Phosphoroxids variiert, so kann auch eine Verschiebung ins leicht saure Milieu erreicht werden, so dass sich ein hautneutraler pH-Wert von $\text{pH} = 5,5$ ergibt.

[0049] Durch die gezielte Einstellung des Na_2O -Gehaltes sowie des CaO -Gehaltes in Verhältnis zum Gehalt der netzwerkbildenden Komponente P_2O_5 ist es möglich, den pH-Wert des Glases im Kontakt mit Wasser durch Variation der Glaszusammensetzung definiert einzustellen. Eine Einstellung über einen weiten pH-Wert-Bereich von 4 bis 8 wird erreicht.

[0050] Die biozide beziehungsweise biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases beziehungsweise hieraus gewonnenen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver, wird durch Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht. Die Gläser beziehungsweise die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide Wirkung auf.

[0051] Aus den hier beschriebenen Gläsern können Glaskeramiken bzw. Keramiken erhalten werden. Diese werden durch einen nachgeschalteten Temperschritt entweder am Halbzeug (bspw. den Glasbändern oder Ribbons) oder am Produkt, beispielsweise am Glaspulver oder den Glasfasern hergestellt. Im Anschluß an den Temperschritt kann eine erneute Mahlung notwendig sein, um die gewünschte Partikelgröße einzustellen.

[0052] Mit Hilfe von Mahlprozessen können die Glaszusammensetzungen zu Glaspulver mit Partikelgrößen < 100 μm gemahlen werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen < 50 μm bzw. 20 μm erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen < 10 μm sowie kleiner 5 μm . Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen < 2 μm herausgestellt.

[0053] Der Mahlprozess kann sowohl trocken als auch mit nichtwässrigen bzw. wässrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

[0054] Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

[0055] Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von 4,0 bis zu 8,0 erreicht.

[0056] Mischungen von Glaspulvern mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen können zur Einstellung spezieller Eigenschaften der einzelnen Glaspulver synergistisch kombiniert werden. So ist es beispielsweise möglich, die antimikrobielle Wirkung des Glaspulvers durch die Partikelgröße zu steuern.

[0057] Das Glas des Glaspulvers enthält P_2O_5 als Netzwerkbildner, wobei der Venetzungsgrad unter anderem durch Schmelzparameter beeinflusst werden kann.

[0058] Na_2O wird als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 Gew.-% wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches bzw. nicht mehr hinreichend, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Na_2O -Konzentrationen als 30 Gew.-% ist die chemische Beständigkeit zu gering bzw. die Reaktivität zu hoch. Weiterhin wird das Schmelzverhalten negativ beeinflußt.

[0059] Alkali- und Erdalkalioxide sind zum Aufbau des Glasnetzwerkes notwendig. Durch den Anteil an Alkali- und Erdalkalioxiden in der Glaszusammensetzung kann die gewünschte Reaktivität des Glases eingestellt werden.

[0060] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Gläser, die CaO umfassen, insbesondere mit einem Gewichtsanteil größer als 5 Gew-%, da bei Vorhandensein von Ca das Glas besonders verträglich gegenüber Körpergewebe ist.

[0061] Die Menge an Al_2O_3 dient der Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität sowie der Steuerung der antimikrobiellen Wirkung. Es trägt außerdem teilweise zum Aufbau des Glasnetzwerkes bei. Al_2O_3 wird der Glaszusammensetzung zu mehr als 6,2 Gew.-% zugegeben.

[0062] ZnO ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung. Außerdem kann es den entzündungshemmenden und wundheilenden Effekt unterstützen. Zur Erzielung einer entzündungshemmenden und wundheilenden Wirkung können bis zu 20 Gew.-% ZnO enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält > 10

Gew.-% ZnO oder > 12 Gew.-% ZnO. Für reine antimikrobiell wirksame Gläser kann die Glasmatrix auch ohne Zink aufgebaut werden Anstelle von Zn umfasst dann bevorzugt das Glas Ca. In diesem Fall wird eine antimikrobielle Wirkung durch biozid wirksame Ionen wie z.B. Ag, Te, Ge, Cr, Cu, die in die Glasmatrix eingebaut werden, erreicht. Geeignete Stoffe hierfür sind Ag₂O oder CuO. Neben dem direkten Einbringen in die Glasmatrix während des Schmelzprozesses können diese Ionen auch über einen Ionenaustausch nur in die Oberflächenbereiche des Glases eingebracht werden.

[0063] Um die antimikrobielle Wirkung des Grundglases zu verstärken, können Ag₂O, CuO als antimikrobiell wirkende Zusätze zugegeben werden.

[0064] Das erfindungsgemäße Glas ruft keine hautirritierenden Wirkungen hervor.

[0065] Durch eine Kombination der pH-Wirkung, der Wirkung durch Oberflächeneffekte und der Ag, Cu oder Zn-Abgabe kann eine erhebliche Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag, Cu, Zn-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

[0066] Die Einbringung des Ag, Cu, Zn kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Salze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

[0067] Zur Erzielung von Farbwirkungen bspw. bei Anwendungen in Farben und Lacken können den Gläsern einzelne oder auch mehrere farbgebende Komponenten wie z.B. Fe₂O₃, CoO, CuO, V₂O₅, Cr₂O₅ in einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

[0068] Gläser, Glaspulver, Glaskeramiken oder Glaskeramikpulver mit innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegender Zusammensetzung erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoprodukten, Anti-Transpiranten sowie in Produkten zur Behandlung von Hautirritationen, akuten und chronischen Wunden sowie im Bereich der Zahnpflege/Zahnhygiene und Mundpflege/Mundhygiene.

[0069] Das Glaspulver kann in jeder geeigneten Form eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

[0070] Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden. Diese Ausführungsform findet besonders im Bereich der Zahnpflege und Zahnhygiene Anwendung, da neben der antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung durch diese Ausführungsform Fluor in geringen Konzentrationen freigesetzt werden kann, das den Zahnschmelz härtet.

[0071] Eine besonders bevorzugte Anwendung im Dentalbereich ist die Verwendung der beschriebenen Gläser für Dentalmaterialien. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Gläser alleine oder in Kombination mit anderen Materialien für Zahnfüllungen, Kronen, Inlets. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser bzw. Glaskeramiken und der hieraus gewonnenen Glas- bzw. Glaskeramikpulver als Compositwerkstoff mit Polymerwerkstoffen.

[0072] Ohne den Einsatz der beschriebenen Gläsern im Polymerbereich damit einzuschränken, gibt es Polymere, die sich besonders zur Zugabe von Bioglas eignen. Dies sind insbesondere PMMA; PVC; PTFE; Polystyrol; Polyacrylat; Polyethylen; Polyester; Polycarbonat; PGA bioabbaubares Polymer; LGA bioabbaubares Polymer oder die Biopolymere Kollagen; Fibrin; Chitin; Chitosan; Polyamide; Polycarbonate; Polyester; Polyimide; Polyharnstoff; Polyurethane; Organische Fluoropolymere; Polyacrylamide und Polyacrylsäuren; Polyacrylate; Polymethacrylate; Polyolefine; Polystyrene und Styren-Copolymere; Polyvinylester; Polyvinylether; Polyvinylidenchlorid; Vinylpolymere; Polyoxymethylen; Polyaziridine; Polyoxyalkylene; Synthetische Harze bzw. Alkyl-Harze, Amino-Harze, Epoxy-Harze, Phenolische-Harze oder ungesättigte Polyester-Harze; elektrisch leitende Polymere; Hochtemperatur-Polymere; anorganische Polymere; Polyphenyloxid-Silicone; Biopolymere wie beispielsweise Cellulose, Cellulose-Ester, Cellulose-Ether, Enzyme, Gelatine, natürliche Harze, Nukleinsäuren, Polysaccharide, Proteine, Seide, Stärke oder Wolle.

[0073] Bevorzugt besitzen die erfindungsgemäßen Gläser für eine Verwendung mit alkali-sensitiven Polymeren, wie z.B. Polycarbonaten einen geringen Alkali-Gehalt.

[0074] Insbesondere eignen sie sich für die Verwendung in folgenden Produkten, beispielsweise als antimikrobieller Zusatz in Polymeren

Schneidbrettern

Handschuhe

Mülleimer

Messergriffe

Essbesteck, beispielsweise Chopsticks

Tablets

Tischdecken

Kühlschränken

Spülmaschinen

Wäschetrocknern

Waschmaschinen

Telefone

Tastaturen

Bügeleisen

Reiskocher

Lenkräder

Autoamaturen

Armlehnen

Schlüssel

Türgriff

Ascher

Schaltgriff

Schalter

Kugelschreiber

Disketten

Audio-Video-Kassetten

Compact Disks (CD)

Clipboards

[0075] Des Weiteren können derartige Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder auch Glaskeramikpulver auch im Bereich der Bekleidungsindustrie, vorzugsweise als Zusatz zu Kunstfasern, Verwendung finden. Ein Einsatz in

Kleidungsstücken

Socken

Unterwäsche

Handtüchern

Toilettentüchern

Tapeten

Kissenbezügen

Kissenfüllungen

Badekleidung

Bademützen

ist denkbar.

[0076] Weitere Produkte auf Kunstfaser- oder Polymerbasis die das erfindungsgemäße Glas, die erfindungsgemäße Glaskeramik, ein hieraus gewonnenenes Glas- oder Glaskeramikpulver enthalten können sind:

Teppichböden

Kontaktlinsen

Kontaktlinsenhalter-Gefässe

Spielsand

Plastikgeld

Papiergegeld

Spielzeug

Armbanduhr

Taucherkleidung

[0077] Insbesondere für die Verwendung in Fasern für Teppichböden ist das antimikrobielle Glaspulver als Zumischung zu den Fasern besonders geeignet.

[0078] Das in dieser Erfindung beschriebene Glas beziehungsweise die hieraus gewonnene Glaskeramik oder das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver, das durch Mahlen erhalten wird, ist wasserlöslich, aber verfügt über ausreichende chemische Beständigkeit. Das Glas beziehungsweise Glaspulver wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, und Metallionen-Freisetzung verbunden ist.

[0079] Überraschenderweise zeigen die Glas- oder Glaskeramikpulver gemäß der Erfindung eine hohe Reaktivität und einen höheren antimikrobiellen Effekt als die Gruppe der bioaktiven Gläser, die im Stand der Technik beschrieben wurden, oder Glaspulvern, die aus derartigen Gläsern hergestellt wurden.

[0080] Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

[0081] Das Glas wurde aus den Rohstoffen in einem Platin-Tiegel erschmolzen, und anschließend zu Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße $d_{50} = 4 \mu\text{m}$ weiterverarbeitet.

[0082] In Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen und Eigenschaften von Gläsern angegeben, die zu den erfindungsgemäßen Glaspulvern gemahlen werden können. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Syn-

thesewerte in Gew.-% auf Oxidbasis.

Tabelle 1: Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew.-%] von erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen

	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6	Ausf. 7
P ₂ O ₅	66,1	70	68	66,1	67	75	67,5
SO ₃							
B ₂ O ₃							
Al ₂ O ₃	6,9	7	6,5	6,9	7	7	7
SiO ₂							
Li ₂ O							
Na ₂ O	10	10,5	9	10	12,2	7,3	11
K ₂ O							
CaO			8		13		
MgO							
SrO							
BaO							
ZnO	16	12	8,5	10		10	13,5
Ag ₂ O		0,5		0,5	0,8	0,7	1
CuO				0,01			
GeO ₂							
TeO ₂							
Cr ₂ O ₃							
J							

[0083] Die folgende Tabelle 2 zeigt pH-Werte und Leitfähigkeiten von Glaspulvern der Zusammensetzung wie in den Ausführungsbeispielen 1 und 2 gemäß Tabelle in einer 1 Gew.%igen wässrigen Suspension nach 60 min:

Tabelle 2:

	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5	Ausf. 6
pH-Wert	5,5	5,1		7,2		7,6
Leitfähigkeit (μS/cm)	123	-		104		1154

[0084] In Tabelle 3 ist die antimikrobielle Wirkung für das Ausführungsbeispiel 2 gemäß Tabelle 1 angegeben. Es wurden 0,001 Gew-% Glaspulver mit einer Partikelgrösse von d₅₀ = 4µm des Ausführungsbeispiels 2 in einer wässrigen Suspension gemessen.

Tabelle 3: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) in 0,001 wt.% wässriger Suspension:

Ausführungsbeispiel 2 Korngröße 4µm:

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	260000	350000	280000	360000	280000
2 Tage	0	0	0	0	0
7 Tage	0	0	0	0	0
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

[0085] Für ein Glaspulver mit einer Körnung von $d_{50} = 4\mu\text{m}$ der Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1 wurde in einer 1%gew.-igen wässrigen Lösung einen pH-Wert von 5,1 bestimmt.

[0086] Insbesondere die Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 3 in Tabelle 1 stellt eine besonders bevorzugte Form dar, da es einen pH-neutralen Wert zeigt, verbunden mit einer antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung sowie besonderer Verträglichkeit mit Körpergewebe.

[0087] Nachfolgend ist die antimikrobielle Wirksamkeit verschiedener Glaspulver mit einer Partikelgröße von d_{50} von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1, 2, 7 in Tabelle 1 in einem Proliferationstest (beschrieben).

[0088] Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobiellen Oberflächen quantifiziert werden kann. Hierbei wird vereinfacht gesagt, die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wieviele Tochterzellen in ein umgebendes Nährmedium abgegeben werden. Die Durchführung des Tests ist beschrieben in

T. Bechert, P. Steinrücke, G. Guggenbichler, Nature Medicine, Volume 6, Number 8, September 2000, S. 1053-1056.

[0089] Das Glaspulver wurde homogen in verschiedene Polymeren eingebracht. Die verwendeten Polymeren waren Polypropylen (PP), Acrylonitril Butadien Styren (ABS) und Polyamid PA.

[0090] Als Keim wurde Staphylokokkus Epidermidis verwandt. Bei diesem Keim handelt es sich um ein Bakterium, das auf der Haut vorkommt.

[0091] In Tabelle 4 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d_{50} von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.%) in Polypropylen (PP) eingebracht wurde.

[0092] Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden. Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche. Diese Definition der Größe OD bezieht sich auch auf alle nachfolgenden Tabellen.

Tabelle 4:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1: Verwendetes Polymer: Polypropylen (PP)

Anteil Glaspulver in Gew-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	5,7	15,7
Bewertung	sehr gering antibakteriell	antibakteriell

[0093] In Tabelle 5 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 7 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.%) in Polypropylen (PP) eingebracht wurde.

Tabelle 5

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 7: Verwendetes Polymer: Polypropylen (PP)

Anteil Glaspulver in Gew-%	0,20%	0,50%	2,00%	5,00%
Onset OD (absolut)	8,1	11,6	18,5	30,1
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	gering antibakteriell	antibakteriell	hoch antibakteriell

[0094] In Tabelle 6 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer 10 Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.%) in Acrylonitril Butadien Styren (ABS) eingebracht wurde.

Tabelle 6

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1: Verwendetes Polymer: Acrylonitril Butadien Styren (ABS)

Anteil Glaspulver in Gew-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	7,7	16,7
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	antibakteriell

[0095] In Tabelle 7 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.%) in Acrylonitril Butadien Styren (ABS) eingebracht wurde.

Tabelle 7:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2: Verwendetes Polymer: Acrylonitril Butadien Styren (ABS)

Anteil Glaspulver in Gew-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	7,5	19,6
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	antibakteriell

[0096] In Tabelle 8 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgrö-

ße zwischen d₅₀ von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Polyamid (PA) eingebracht wurde.

Tabelle 8

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1: Verwendetes Polymer: Polyamid (PA)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	6	10,9
Bewertung	sehr gering antibakteriell	Gering antibakteriell

[0097] In Tabelle 9 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d₅₀ von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1, das homogen in den jeweils angegebenen Konzentrationen (Gew.-%) in Polyamid (PA) eingebracht wurde.

Tabelle 9:

Glaspulver einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2: Verwendetes Polymer: Polyamid (PA)

Anteil Glaspulver in Gew.-%	0,10%	1,00%
Onset OD (absolut)	7,2	32,4
Bewertung	leichte antibakterielle Aktivität	gut antimikrobiell

Patentansprüche

1. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

P ₂ O ₅	> 66 – 80 Gew.-%
SO ₃	0 – 40 Gew.-%
B ₂ O ₃	0 – 1 Gew.-%
Al ₂ O ₃	> 6,2 – 10 Gew.-%
SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
Na ₂ O	> 8,7 – 20 Gew.-%
K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
CaO	0 – 25 Gew.-%
MgO	0 – 15 Gew.-%
SrO	0 – 15 Gew.-%
BaO	0 – 15 Gew.-%
ZnO	0 – 25 Gew.-%
Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
CuO	0 – 10 Gew.-%
GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%
F	0 – 3 Gew.-%

2. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung

> 10 – 15 Gew.-% Na₂O umfasst.

3. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung 5 – 25 Gew.-% CaO umfasst.

DE 103 08 186 A1 2004.09.09

4. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

P ₂ O ₅	> 66 – 80 Gew.-%
SO ₃	0 – 40 Gew.-%
B ₂ O ₃	0 – 1 Gew.-%
Al ₂ O ₃	> 6,2 – 10 Gew.-%
SiO ₂	0 – 10 Gew.-%
Li ₂ O	0 – 25 Gew.-%
Na ₂ O	> 5 – 20 Gew.-%
K ₂ O	0 – 25 Gew.-%
CaO	5 – 25 Gew.-%
MgO	0 – 15 Gew.-%
SrO	0 – 15 Gew.-%
BaO	0 – 15 Gew.-%
ZnO	0 – 25 Gew.-%
Ag ₂ O	0 – 5 Gew.-%
CuO	0 – 10 Gew.-%
GeO ₂	0 – 10 Gew.-%
TeO ₂	0 – 15 Gew.-%
Cr ₂ O ₃	0 – 10 Gew.-%
J	0 – 10 Gew.-%

5. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung

ZnO 5 – 20 Gew.-% umfasst.

6. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ZnO > 12 – 20 Gew-% umfasst.

7. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung

Ag₂O 0 – < 1,2 Gew.-% umfasst.

8. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung

CuO > 0,01 – 10 Gew.-% umfasst.

9. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe Ag₂O + CuO + GeO₂ + TeO₂ + Cr₂O₃ + J + F zwischen 0,01 und 30 Gew.-% beträgt.

10. Antimikrobiell wirkendes Phosphatglas nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass

die Summe ZnO + CaO + MgO zwischen 10 und 25 Gew.-% liegt.

11. Antimikrobiell wirkende Phosphatglaskeramik, dadurch gekennzeichnet; dass die Glaskeramik aus einem Ausgangsglas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 erhalten wurde.

12. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver, dadurch gekennzeichnet, dass das Glaspulver ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 oder das Glaskeramikpulver eine Glaskeramik gemäß Anspruch 11 umfasst.

13. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 20 µm ist.

14. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 10 µm ist.

DE 103 08 186 A1 2004.09.09

15. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel $< 5 \mu\text{m}$ ist.
16. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel $< 1 \mu\text{m}$ ist.
17. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.
18. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Deodorantprodukten.
19. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
20. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.
21. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung im Bereich der Papierhygiene.
22. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Nahrungsmitteln.
23. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.
24. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Farben und Lacken.
25. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Putzen, Zementen und Beton.
26. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramik oder Glaskeramikpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Verwendung in Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Mundpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen